

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Japan patent No. 2909553

(11)Publication number : 03-232533

(43)Date of publication of application : 16.10.1991

(51)Int.Cl.

B01J 29/22

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 29/12

B01J 29/32

(21)Application number : 01-333878

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
CATALER KOGYO KK
TOSOH CORP

(22)Date of filing : 22.12.1989

(72)Inventor : ISHIBASHI KAZUNOBU
MATSUMOTO SHINICHI
KONDO SHIRO
UCHIUMI TAKAHIDE

(30)Priority

Priority number : 40127067 Priority date : 18.10.1989 Priority country : JP

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of the performance of a catalyst for purification of exhaust gas due to heat at the time of use by laminating a zeolite layer contg. Pt by ≥ 1.3 pts.wt. per 100 pts.wt. zeolite on a catalyst carrier to obtain the catalyst.

CONSTITUTION: A soln. contg. Pt is brought into contact with zeolite to support Pt on the zeolite by ≥ 1.3 pts.wt. per 100 pts.wt. zeolite. This Pt supported zeolite is slurried, a catalyst carrier such as a pellet-shaped carrier, a monolithic carrier or a metal carrier is wash coated with the resulting slurry and firing is carried out to obtain a catalyst for purification of exhaust gas. Pd and Rh as well as Pt may be supported on a zeolite layer formed on the carrier by ≥ 0.8 pt.wt. and ≥ 0.7 pt.wt. per 100 pts.wt. zeolite, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2909553号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6 月23日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4 月 9 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 0 1 J 29/068		B 0 1 J 29/068 A
B 0 1 D 53/94		29/12 A
B 0 1 J 29/12		29/22 A
29/22		29/44 A
29/44		B 0 1 D 53/36 1 0 2 A

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平1-333878	(73) 特許権者	999999999 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成1年(1989)12月22日	(73) 特許権者	999999999 キャタラー工業株式会社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
(65) 公開番号	特開平3-232533	(73) 特許権者	999999999 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(43) 公開日	平成3年(1991)10月16日	(72) 発明者	石橋 一伸 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	平成8年(1996)12月10日	(74) 代理人	弁理士 大川 宏
(31) 優先権主張番号	特願平1-270678	審査官	服部 智
(32) 優先日	平1(1989)10月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガスの浄化方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素過剰雰囲気中の排気ガス中の窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体と、該触媒担体に付着形成されたゼオライト層と、該ゼオライト層に担持された白金とよりなり、前記白金は前記ゼオライト層100重量部に対して1.3重量以上担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 酸素過剰雰囲気中の排気ガス中の窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体と、該触媒担体に付着形成されたゼオライト層と、該ゼオライト層に担持されたパラジウムとよりなり、前記パラジウムは前記ゼオライト層100重量部に対して0.8重量部以上担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 酸素過剰雰囲気中の排気ガス中に窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体と、該

2

触媒担体に付着形成されたゼオライト層と、該ゼオライト層に担持されたロジウムとよりなり、前記ロジウムは前記ゼオライト層100重量部に対して0.7重量部以上担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒に排気ガスを接触させ、酸素過剰雰囲気下で該排気ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする排気ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は内燃機関の排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、詳しくはゼオライトを利用した触媒に関する。

【従来の技術】

ゼオライトは、別名分子ふるいとも称されるように分

10

子の大きさに匹敵する細孔を有し、吸着剤として利用されるほか、触媒として多くの反応に利用されている。また Al_2O_3 の負電荷を中和するために陽イオンを含み、この陽イオンは水溶液中で他の陽イオンと容易に交換されるため、陽イオン交換体としても利用されている。

ゼオライトのこのような特徴を利用して、近年、自動車の排気ガス浄化用触媒への利用が検討されている。例えば特開昭60-97047号公報には、銅をイオン交換によりゼオライトに担持させた排気ガス浄化用触媒が開示されている。また、特開平1-135541号公報には、Pt、Pd、Rh、Ir、Ruから選ばれる貴金属をイオン交換によりゼオライトに担持させた排気ガス浄化用触媒が開示されている。これらの触媒によれば、燃料に対して酸素が過剰なリーン雰囲気下においても酸素窒素の浄化性能に優れている。したがって理論空燃比からリーン側の広い領域にわたって有害成分を十分に浄化できるので、エンジンに供給される混合気の濃度を薄くすることができ、低燃費化が達成できる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら陽イオンとして銅を含むゼオライトでは、800℃以上の高温で銅の安定性に乏しく、触媒として使用時に熱により銅が凝集して触媒性能が低下することが明らかとなった。また貴金属を含むゼオライトにおいても、耐久試験後に触媒性能が低下する現象がみられた。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、ゼオライト系の触媒の熱による触媒性能の低下を防止することを目的とする。

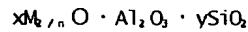
〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意研究した結果、ゼオライトに白金、パラジウムおよびロジウムのそれぞれを所定量以上担持させることにより、高温における耐久性が格段に向上することを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明の排気ガス浄化用触媒は、酸素過剰雰囲気の排ガス中の窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化用触媒であって、触媒担体と、触媒担体に付着形成されたゼオライト層と、ゼオライト層に担持された白金パラジウムおよびロジウムから選ばれる貴金属とよりなり、ゼオライト層100重量部に対して白金が1.3重量部以上担持されていること、またはパラジウムが0.8重量部以上担持されていること、あるいはロジウムが0.7重量部以上担持されていることを特徴とする。

また本発明の排気ガスの浄化方法は、請求項1～3のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒に排気ガスを接触させ、酸素過剰雰囲気下で排気ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする。

触媒担体としては、ペレット状の担体、モノリス担体、メタル担体など従来公知のものを利用でき、その材質も特に制限されない。ゼオライトから触媒担体を形成することもできる。

触媒担体にはゼオライトからなるゼオライト層が付着形成されている。このゼオライト層を構成するゼオライトは周知のように一般式：



で表わされる結晶性アルミノケイ酸で、M (n価の金属)、x、yの違いによって結晶構造中の細孔径が異なり、ホウフッ石群、ホウソーダ石群、A型ゼオライト群、ホージャサイト群、ソーダフッ石群、モルデナイト群、キフッ石群のほか、構造がまだ不明の合成ゼオライトなどを利用することができる。特に酸化窒素分子径よりも僅かに大きい約5～10Åの細孔径を有するものが好ましい。また SiO_2/Al_2O_3 比としては、10～200の範囲が最適である。

本発明の最大の特徴は、ゼオライト層に所定量以上の貴金属が担持されているところにある。本発明者らは、白金、パラジウムおよびロジウムの担持量を種々変化したゼオライト系触媒を作製し、その触媒性能と高温耐久試験後の触媒性能とを調べた。その結果第1図～第6図にも示すように、触媒の使用初期には、酸化窒素の浄化率は貴金属の担持量が増加するに伴って増大する。しかしながら高温耐久試験後には、酸化窒素の浄化率はそれぞれの貴金属に特異な担持量を変曲点として急激に増大することを見出した。すなわちゼオライト層100重量部に対して、白金は1.3重量部以上、パラジウムは0.8重量部以上、ロジウムは0.7重量部以上、それぞれ個別に担持させることで高温耐久試験後の酸化窒素の浄化率が大幅に向上することを見出した。

なお、貴金属の担持量が増大するにつれて触媒性能および高温耐久試験後の触媒性能も向上する。しかしながら高価な貴金属を多く用いることはコスト面での不具合が生じるので、それぞれの貴金属の担持量はコストと目的とする性能とのバランスのうえで決定され、担持量の上限は特に規定しない。

本発明の排気ガス浄化用触媒を製造するには、貴金属イオンを含む溶液とゼオライトとを接触させて貴金属をイオン交換担持および含浸担持させる。そしてこの貴金属を含むゼオライトからスラリーを形成し、触媒担体にウォッシュコートした後焼成することにより貴金属が担持されたゼオライト層を形成して本発明の排気ガス浄化用触媒が得られる。また、ゼオライトを触媒担体にウォッシュコートしてゼオライト層を形成した後、貴金属イオンを含む溶液をゼオライト層に接触させ、ゼオライト層に貴金属をイオン交換担持および含浸担持させるようにすることもできる。

〔発明の作用および効果〕

本発明の排気ガス浄化用触媒はゼオライト層をもつ。ゼオライトは別名分子ふるいとも称されているように、分子の大きさと並ぶオンゲストローム単位の細孔を有している。そのため酸化窒素が選択的に細孔内に取込まれるのであるが、細孔中には担持された貴金属の活性サイ

5

トが存在するため、そこに酸化窒素が吸着して反応し浄化される。

そして本発明の浄化用触媒では、ゼオライト層100重量部に対して白金が1.3重量部以上、またパラジウムが0.8重量部以上、あるいはロジウムが0.7重量部以上担持されている。これにより800°C以上の高温における耐久性が格段に向上する。この理由はまだ明らかとなっていないが、所定量以上担持することにより、貴金属が有効な活性サイトもしくは熱安定性の高い活性サイトに多く入るためと推察される。

したがって本発明の排気ガス浄化用触媒によれば、使用時の熱による触媒性能の低下が防止されるため、高い浄化性能を長期間維持することができる。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例により具体的に説明する。なお、以下にいう「部」は全て重量部を意味する。またゼオライトとしては、ZSM-5、モルデナイトおよびY型ゼオライトの3種類を選び、それぞれのH型およびNa型を用いた。

ゼオライト100部、シリカゾル（SiO₂ 20重量%）70部、純水80部を混合攪拌し、スラリーを調製する。次に、長さ50mm直径30mmのコーージェライト質ハニカム担体を純水に浸漬し、余分な水分を吹き払った後、上記スラリー中に浸漬する。そして余分なスラリーを吹き払い、100°Cで3時間乾燥して300°Cで1.5時間焼成する。この操作を2回繰返し、さらに500°Cで3時間焼成してゼオ

6

ライト層を形成する。このゼオライト層は、ハニカム担体1ℓあたり120±5g形成される。

次に上記ゼオライト層をもつハニカム担体に貴金属を担持させる。ここでNa型のゼオライト層については、4価Ptアンミン溶液、Pdアンミン溶液およびRhアンミン溶液を用い、H型のゼオライト層については、4価Ptアンミン溶液、酢酸Pd溶液および硝酸Rh溶液を用いる。そして、それぞれのハニカム担体をそれぞれの溶液に24時間浸漬し、引上げて余分な溶液を吹き払った後250°Cで1時間焼成する。得られた排気ガス浄化用触媒を原子吸光分析により分析し、触媒1ℓあたり貴金属の担持量およびゼオライト層100重量部に対する貴金属の担持量を第1表～第6表に示す。

得られた触媒について、使用初期の酸化窒素の最大浄化率を、空熱比（A/F）=22、入ガス温度が120～450°Cの昇温特性で測定した。さらに高温耐久後の性能を調査するために、空燃比（A/F）=18相当のモデルガス（O₂=4.3%）を用いた入ガス温度800°Cの排気ガス環境下に3時間晒した後、同様に空燃比（A/F）=22、入ガス温度が120～450°Cの昇温特性での酸化窒素の最大浄化率を測定した。結果をそれぞれの表に示す。

なお、比較としていくつかのゼオライト層をもつハニカム担体を銅イオンを含む溶液に浸漬し、同様にして銅が担持された触媒を得た。そして同様に触媒性能を評価し、結果を一部の表に示す。

10

20

第 1 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO浄化率%	
		g/l	重量部	初 期	耐久後
Na型 ZSM-5	Pt	1.73	1.44	58	41
		1.98	1.65	61	43
		2.49	2.08	65	45
		4.32	3.60	76	54
		0.18	0.15	29	0
		0.49	0.41	48	7
		0.94	0.78	52	10
	Cu	7.10	5.91	80	38
Na型 モルデナイト	Pt	1.73	1.44	57	39
		1.98	1.65	61	40
		2.49	2.08	64	41
		4.32	3.60	74	53
		0.18	0.15	30	0
		0.49	0.41	47	6
		0.94	0.78	51	10
	Cu	3.60	3.00	75	34
Na型 Y型ゼオライト	Pt	1.72	1.43	55	35
		1.89	1.58	59	40
		2.44	2.03	65	44
		4.31	3.59	72	50
		0.17	0.14	25	0
		0.49	0.41	43	2
		0.99	0.83	47	8
	Cu	3.30	2.75	70	30

第 2 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO 浄化率 %	
		g/l	重量部	初 期	耐久後
Na 型 ZSM-5	Pd	0.99	0.83	53	41
		1.49	1.24	58	43
		1.97	1.64	64	46
		3.88	3.23	68	47
		0.18	0.15	20	0
		0.37	0.31	39	0
		0.67	0.56	48	5
Na 型 モルデナイト	Pd	0.97	0.81	51	39
		1.47	1.23	57	41
		1.95	1.63	65	42
		3.85	3.21	69	45
		0.17	0.14	22	0
		0.37	0.31	35	2
		0.64	0.53	49	7
Na 型 Y 型ゼオライト	Pd	0.95	0.79	50	33
		1.38	1.15	53	35
		1.91	1.59	60	40
		3.73	3.11	65	42
		0.16	0.13	21	0
		0.37	0.31	33	3
		0.64	0.53	48	10

第 3 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO浄化率%	
		g/l	重量部	初 期	耐久後
Na型 ZSM-5	Rh	0.94	0.78	56	41
		1.41	1.18	63	43
		1.92	1.60	65	47
		3.81	3.18	70	50
		0.18	0.15	29	0
		0.37	0.31	44	5
		0.66	0.55	50	9
	Cu	6.40	5.33	80	39
Na型 モルデナイト	Rh	0.93	0.78	56	37
		1.41	1.18	62	41
		1.88	1.57	65	45
		3.90	3.25	69	48
		0.19	0.16	27	0
		0.36	0.30	42	2
		0.65	0.54	49	9
Na型 Y型ゼオライト	Rh	0.95	0.79	54	32
		1.48	1.23	60	35
		1.92	1.60	63	38
		3.76	3.13	67	41
		0.16	0.13	21	0
		0.37	0.31	35	0
		0.64	0.53	43	5

第 4 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO浄化率%	
		g/g	重量部	初 期	耐久後
H型 ZSM-5	Pt	1.72	1.43	57	43
		1.97	1.64	61	45
		2.44	2.03	66	48
		4.35	3.63	77	58
		0.19	0.16	25	0
		0.47	0.39	46	8
		0.96	0.80	53	10
	Cu	3.60	3.00	79	40
H型 モルデナイト	Pt	1.70	1.42	55	40
		1.89	1.58	57	43
		2.43	2.03	64	46
		4.31	3.59	74	54
		0.17	0.14	23	0
		0.44	0.37	45	4
		0.95	0.79	50	7
	Cu	3.30	2.75	75	35
H型 Y型ゼオライト	Pt	1.71	1.43	55	37
		1.87	1.56	56	40
		2.44	2.03	65	45
		4.30	3.58	72	52
		0.18	0.15	19	0
		0.47	0.39	40	2
		0.92	0.77	47	6
	Cu	3.10	2.58	72	33

第 5 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO 浄化率%	
		g / g	重量部	初 期	耐久後
H 型 ZSM-5	Pd	0.94	0.78	54	39
		1.42	1.18	59	41
		1.91	1.59	62	45
		3.85	3.21	73	54
		0.18	0.15	24	0
		0.33	0.28	38	4
		0.68	0.57	47	9
H 型 モルデナイト	Pd	0.92	0.77	52	38
		1.43	1.19	57	42
		1.88	1.57	61	46
		3.77	3.14	74	50
		0.17	0.14	23	0
		0.34	0.28	35	3
		0.62	0.52	44	10
H 型 Y 型ゼオライト	Pd	0.90	0.75	54	37
		1.41	1.18	57	43
		1.90	1.58	60	44
		3.76	3.13	70	48
		0.16	0.13	20	0
		0.34	0.28	34	0
		0.68	0.57	43	8

第 6 表

ゼオライト種	貴金属種	担 持 量		NO浄化率%	
		g/l	重量部	初 期	耐久後
H型 ZSM-5	Rh	0.96	0.80	55	41
		1.47	1.23	58	44
		1.95	1.63	63	47
		3.79	3.16	75	56
		0.18	0.15	27	0
		0.37	0.31	46	7
		0.66	0.55	51	10
H型 モルデナイト	Rh	0.97	0.81	53	40
		1.43	1.19	55	42
		1.91	1.59	61	46
		3.86	3.22	72	53
		0.17	0.14	24	0
		0.37	0.31	35	0
		0.64	0.53	47	7
H型 Y型ゼオライト	Rh	0.95	0.79	54	36
		1.48	1.23	54	39
		1.91	1.59	63	43
		3.87	3.23	70	49
		0.16	0.13	20	0
		0.34	0.28	32	0
		0.65	0.54	44	5

(評価)

第1表～第6表に示された測定結果をグラフ化して第1図～第6図に示す。図から明らかなように、初期の浄化率は貴金属の担持量が増大するにしたがって浄化率も向上している。しかしながら高温耐久後にあっては、ゼオライト層100重量部に対する白金の担持量が1.3重量部の点、パラジウムの担持量が0.8重量部の点、およびロジウムの担持量が0.7重量部の点を変曲点として、酸化窒素の浄化率が格段に向上している。これは単に担持量が増加したことによる要因以外の別の要因が作用してい

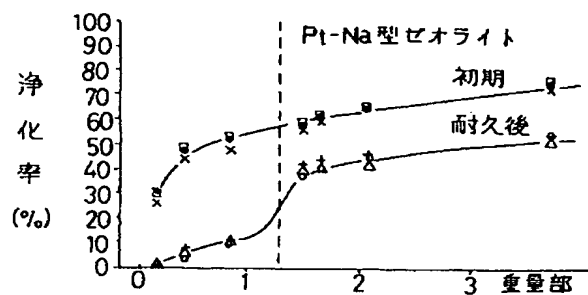
ることを示唆している。

また、銅が担持された触媒では初期と耐久後の浄化率の差が大きく、耐久性に乏しいことがわかる。そして初期の浄化率は本発明の触媒に比べて高い値を示しているが、耐久後の浄化率は本発明の触媒の方が高く、実用的には本発明の触媒の方が優れている。

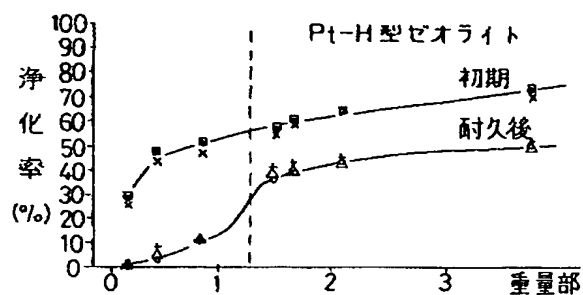
【図面の簡単な説明】

40 第1図～第6図は、それぞれ貴金属の担持量と酸化窒素の浄化率との関係を示すグラフである。

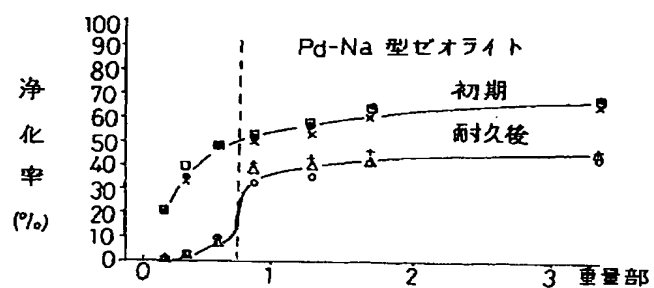
【第1図】



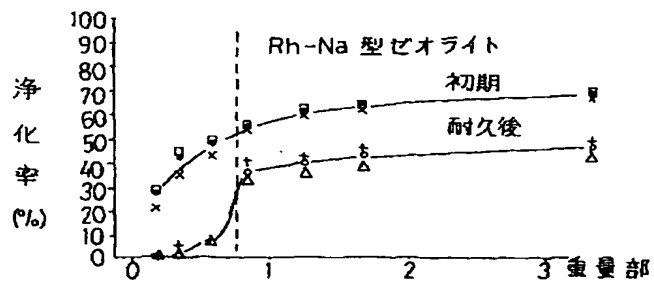
【第4図】



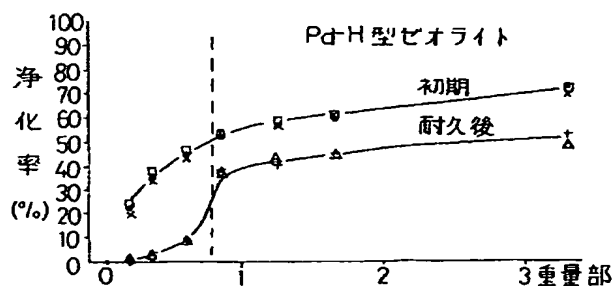
【第2図】



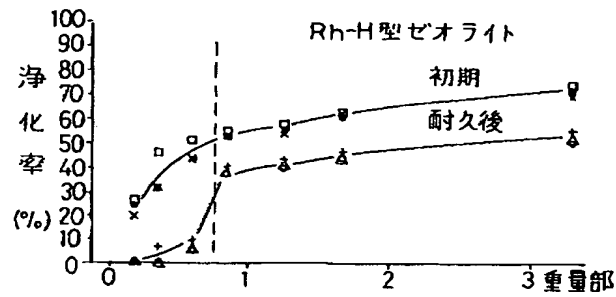
【第3図】



【第5図】



【第6図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 2 H

(72)発明者 松本 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(56)参考文献 特開 昭54-155175 (J P, A)

特開 昭50-159890 (J P, A)

(72)発明者 近藤 四郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

特開 平1-135541 (J P, A)

(72)発明者 内海 恭秀

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

B01J 29/068, 29/12

B01J 29/22, 29/44

B01D 53/86